



III-198 - AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE HPA NO TRATAMENTO DE BORRA DE PETRÓLEO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: ESTUDO COMPARATIVO ENTRE REATOR DE LUZ NEGRA E DE LUZ BRANCA.

Otidene Rossiter Sá da Rocha ⁽¹⁾

Possui graduação em Engenharia Química pela UFPE (2004) e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN (2007). Doutoranda em Eng. Química na UFRN. Tem experiência na área de Eng. Química, com ênfase em ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: fotocatalise heterogênea, HPA, foto fenton, borra de petróleo e planejamento experimental.

Rita de Cássia Rodrigues da Silva

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Católica de Pernambuco (2002) e mestrado em Agronomia (Ciências do Solo) pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (2005). Atualmente é aluna do Doutorado do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco

Jonatas Gomes de Medeiros

Aluno de Graduação em Engenharia Química pela UFPE.

Prof^a. Dr^a. Márcia Maria Lima Duarte

Professora do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFRN. Doutora em Engenharia Química pela Institut National Polytechnique de Toulouse, na França (1989). Possui mais de 10 artigos em periódicos, 50 comunicações completas e 41 resumos em congressos. Orientou 1 tese de doutorado e 8 dissertações de mestrado. Atualmente orienta 1 aluno de doutorado, 1 aluno de mestrado e 2 alunos de IC.

Prof^a. Dr^a Valdinete Lins da Silva

Prof^a do DEQ/UFPE. DSc pela UNICAMP. Coordena o Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade do DEQ/UFPE. Bolsista de Produtividade Pesquisa 2 do CNPQ. Possui mais de 20 artigos em periódicos, 50 comunicações completas e 100 resumos em congressos. Orientou 2 teses de doutorado e 15 dissertações de mestrado. Atualmente orienta 1 aluno de doutorado, 8 alunos de mestrado e 4 alunos de IC.

Endereço⁽¹⁾: Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – Departamento de Engenharia Química- LEAQ - Cidade Universitária, Recife - PE - CEP: 50670-901- Brasil - Tel: (81) 2126-7290 - e-mail: otidene@hotmail.com

RESUMO

Dentre os contaminantes do petróleo, encontram-se os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA). De maneira geral, tanto os HPA quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres no homem, expostos principalmente através da contaminação ambiental. Os Processos Oxidativos Avançados (POA), em que há mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, vêm sendo estudados, com o objetivo de degradar hidrocarbonetos de petróleo em solo. Nestes processos o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Os POA destacam-se como uma tecnologia alternativa para tratamento de contaminantes orgânicos recalcitrantes. O presente trabalho teve como objetivo utilizar um POA (Fotocatálise heterogênea) para o tratamento de borra de petróleo. Foi realizado um estudo comparativo entre o uso da radiação proveniente de um reator de luz branca e um reator de luz negra, para isso elaborou-se um planejamento experimental fatorial 2³ em que as variáveis: concentração do peróxido de hidrogênio, massa do TiO₂ e radiação UV foram avaliadas tendo como variável de resposta a porcentagem de degradação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA). O método utilizado para a determinação de HPA foi o da EPA 3540 e a norma EPA 8270 – Componentes orgânicos semivoláteis por cromatografia/espectrometria de massa (CG/MS). Foi alcançado um percentual de remoção de HPA de 94,1% utilizando-se 5 mg de TiO₂, H₂O₂ 6,4% e radiação proveniente do reator de luz branca com 72 horas de exposição. O método apresenta-se como uma nova alternativa sendo tecnicamente viável para o tratamento da borra de petróleo.

PALAVRAS CHAVE: Borra de petróleo, Fotocatálise heterogênea, radiação UV



INTRODUÇÃO

O setor petrolífero gera grandes quantidades de resíduos de diversos tipos e níveis de periculosidade (CURRAN, 1992). Um dos resíduos mais abundantes é o material oleoso, o qual apresenta capacidade adesiva de aglomerar areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa de resíduo final entre 10-20 vezes maior que o resíduo inicial, borra de petróleo.

A contaminação do solo por compostos de fase líquida não aquosa, especificamente os hidrocarbonetos de petróleo tem sido motivo de grande preocupação. Isto porque estes hidrocarbonetos principalmente os aromáticos e poliaromáticos apresentam risco à saúde humana por conta do seu caráter carcinogênico e mutagênico (Lehr & Jerina, 1977; White, 1986; Sims & Overcash, 1988; Cerniglia, 1992).

No solo os HPA são considerados como um importante poluente (Wild & Jones, 1995). A interação desses poluentes com o solo ocorre por forças atrativas tais como dipolo-dipolo, dipolo induzido e pontes de hidrogênio (Pignatello & Xing, 1996).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais. A exposição humana aos HPA se dá principalmente através da contaminação ambiental.

De maneira geral, tanto os HPA quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres no homem (Pereira Netto *et al.*, 2000). Devido às suas propriedades físico-químicas e à grande distribuição ambiental, o risco de contaminação humana por estas substâncias é significativo. De fato, em consequência ao seu caráter lipofílico, HPA e seus derivados podem ser assimilados por pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente espalhados pelo organismo (Pereira Netto *et al.*, 2000).

Os vários casos de poluição ambiental promovidos por petróleo e derivados impulsionaram esforços da comunidade técnica e científica visando o entendimento e o desenvolvimento de técnicas para recuperação de ambientes degradados (Oliveira, 2001).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos reside no fato deles serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação com carvão ativo, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim, degradados através de uma série de reações químicas (Higarashi, *et al.*, 2000). Outra vantagem deste processo é que os produtos finais da oxidação são espécies inócuas ao ambiente, tais como CO₂, H₂O e íons de hidrogênio provenientes dos heteroátomos. Esses processos de tratamento são considerados como métodos promissores para a remediação de solos contaminados e águas residuárias contendo poluentes orgânicos não-biodegradáveis (Rodriguez, 2003).

Processos Oxidativos Avançados são baseados na formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que apresentam um potencial de oxidação bastante elevado ($E_0=2,06\text{V}$), são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos (Higarashi *et al.* 2000) e estão sendo utilizados para o tratamento de diversos tipos de efluentes sendo bastante promissores, pois resultam produtos finais mineralizados.

Dentre os POA encontra-se a Fotocatálise Heterogênea, que envolve o emprego de um fotocatalizador (semicondutor inorgânico), tal como o dióxido de titânio (TiO₂) que é bastante utilizado devido a sua eficiência, estabilidade, baixa toxicidade e insolubilidade em água.

O presente trabalho teve como objetivo utilizar um POA (Fotocatálise heterogênea) para o tratamento de borra de petróleo. Foi realizado um estudo comparativo entre o uso da radiação proveniente de um reator de luz branca e um reator de luz negra, para isso elaborou-se um planejamento experimental fatorial 2³ em que as variáveis: concentração do peróxido de hidrogênio, massa do TiO₂ e radiação UV foram avaliadas tendo como variável de resposta a porcentagem de degradação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA).



METODOLOGIA

A borra de petróleo utilizada no presente estudo é proveniente do fundo dos tanques de petróleo, do terminal de Guamaré – RN (Petrobras), durante a parada para limpeza dos mesmos. Estes tanques recebem a produção de óleo de toda região terrestre e marítima do Rio Grande do Norte.

A caracterização da borra de petróleo consistiu em identificar o pH e metais. A quantificação dos metais inclusive o ferro foi realizada segundo metodologia 3111- Spectrometria de Absorção Atômica por chama do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al., 2005).

O método utilizado para a extração de HPA foi o EPA 3540 – método Soxhlet de extração. Para a quantificação usou-se o EPA 8270 – Componentes orgânicos semi-voláteis por cromatografia / espectrometria de massa (CG/MS), cujos parâmetros analíticos foram segundo Locatelli (2006).

Foram utilizadas 300 mg da amostra (borra ou produto tratado) no processo de extração. A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da marca Shimadzu (modelos GC-17A e QP5050A) utilizando uma coluna capilar DB-5 MS de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 µm.

Para realizar os experimentos de descontaminação da borra de petróleo, foram utilizadas 300 mg da amostra, previamente caracterizada. Estas foram expostas em reator de luz branca e de luz negra.

Para avaliar a eficiência do processo, elaborou-se o planejamento experimental 2^3 , e as variáveis: radiação UV (luz negra/branca), concentração da H_2O_2 e quantidades de dióxido de titânio foram estudadas, utilizando como “resposta” o teor de degradação dos HPA. As comparações das determinações da soma dos 15 HPA analisados (Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Indeno[123-cd]pireno, Dibenzo[ah]antraceno, Benzo[ghi]perileno) antes e após a fotodegradação, permitiram-se obter a eficiência do processo. A Tabela 1 apresenta as variáveis estudadas com seus níveis inferiores e superiores e a Tabela 2 mostra a matriz do planejamento experimental. A concentração de peróxido refere-se ao volume de 21 mL adicionados a cada 24 h por um período de 72 h.

Tabela 1. Valores das variáveis para o planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
Radiação UV	Luz negra	Luz Branca
TiO₂ (mg)	5	6
Concentração de H₂O₂ (%)	3,19%	6,38%

Tabela 2. Matriz do planejamento experimental 2^3 .

Ensaio	TiO ₂ (mg)	Concentração de H ₂ O ₂ (%)	Radiação UV
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A borra foi caracterizada apresentando os seguintes metais com as referidas quantificações: Cobalto 100mg/kg; Chumbo 565 mg/kg; Cobre 213,5 mg/kg; Ferro 34.500 mg/kg; Níquel 125 mg/kg; Zinco 769 mg/kg; Manganês 542 mg/kg e Cromo 119 mg/kg. O Ferro destacou-se significativamente em termos de quantidade, 34.500mg/kg, o que proporciona a realização da reação Foto Fenton Like. A amostra apresentou pH em torno de 5, possuía uma aparência visual similar a uma graxa preta bastante viscosa e odor forte, semelhante a óleo.

Os resultados em termos de porcentagem de degradação dos HPA serviram para estudar o efeito da concentração do peróxido, da quantidade de catalisador e da radiação UV, os quais podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Porcentagem de Degradação da Borra de Petróleo

Ensaio	TiO ₂ (mg)	Concentração de H ₂ O ₂ (%)	Radiação UV	Degradação HPA (%)
1	-	-	-	90,1
2	+	-	-	90,8
3	-	+	-	87,8
4	+	+	-	90,9
5	-	-	+	93,0
6	+	-	+	90,2
7	-	+	+	94,1
8	+	+	+	92,0

A maior degradação ocorreu no ensaio 7, com 5 mg de TiO₂, H₂O₂ 6,4% e radiação proveniente do reator de luz branca com 72 horas de exposição. Pode-se observar através da Figura 1 as concentrações dos 15 HPA analisados antes do tratamento (borra) e após o tratamento pelo ensaio 7.

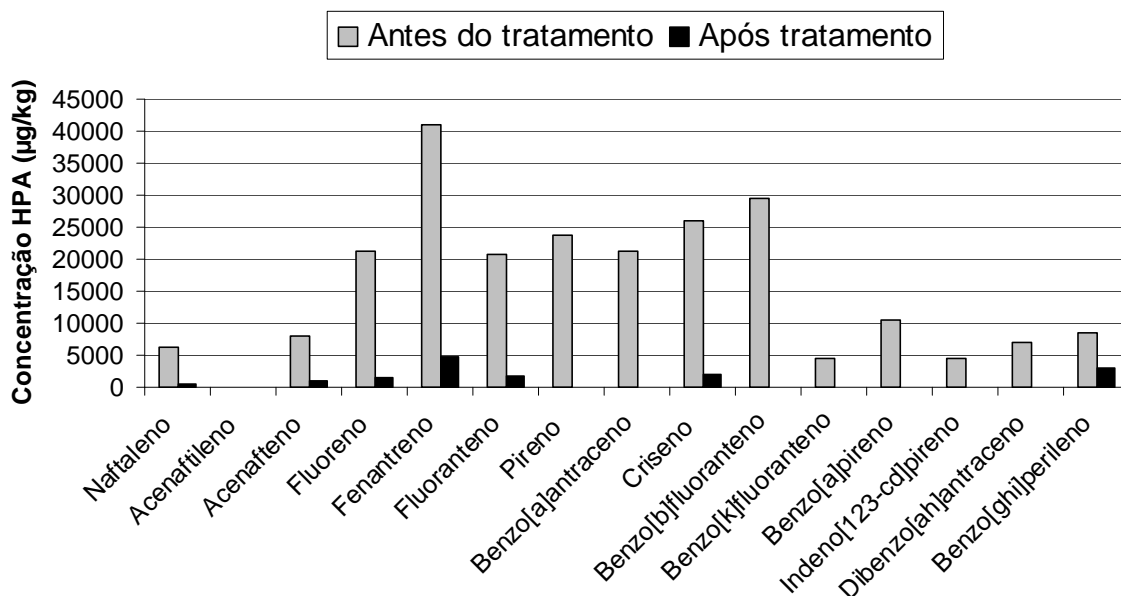


Figura 1: Concentração de HPA antes e após o melhor tratamento avaliado no planejamento fatorial 2³.



Na análise estatística verifica-se que o aumento da massa de TiO_2 de 5 mg para 6 mg promoveu uma redução na degradação de HPA em média de 0,2%, entretanto o aumento na concentração de peróxido de hidrogênio de 3,2% para 6,4% aumenta em média 0,2% a degradação de HPA. O maior efeito foi verificado na variável radiação, em que se passando da radiação proveniente do reator de luz negra para o reator de luz branca ocorreu um aumento da degradação dos HPA de em média 2,4%. Porém nenhum efeito foi estatisticamente significativo.

Alguns tratamentos utilizando phyto e/ou biorremediação foram realizados para o tratamento de matrizes sólidas semelhantes em que se alcançaram uma degradação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo de aproximadamente 90% em 2 meses (ADMON *et al.*, 2001) e 8 meses (HUANG *et al.*, 2005).

Pôde-se observar que o percentual de degradação de HPA variou entre 87,8% e 94,1% com um tempo de 72 horas de tratamento.

CONCLUSÕES

O melhor resultado, 94,1%, foi obtido utilizando-se com 5 mg de TiO_2 , H_2O_2 6,4% e radiação proveniente do reator de luz branca com 72 horas de exposição. O método apresenta-se como uma nova alternativa sendo tecnicamente viável para o tratamento da borra de petróleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADMON, S.; GREEN, M.; AVNIMELECH, Y. Bioremediation Journal, v.5, Pages 193-209, 2001.
2. APHA; AWWA; WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 th edition. New York: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 2005.
3. CERNIGLIA, C.E. - Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Biodegradation, v.3, p.351-368, 1992.
4. CURRAN, L. M. Waste minimization practices in the petroleum refining industry. Journal. of Hazardous Matter, v.29, p.189-197, 1992.
5. LEHR, R.E.; JERINA, D.M. Metabolic activations polycyclic hydrocarbons. Archives of toxicology, v.39, p.1-6, 1977.
6. HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. Química, v.79, n.16, 2000.
7. HUANG, X. D.; EL-ALAWI, Y.; GURSKA, J.; GLICK, B. R.; GREENBERGT, B. M. A. A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils. **Microchemical Journal**, v.81, n. 1, p. 139-147, 2005.
8. LOCATELLI, M. A. F. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia**. 2006. 71 f. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química. UNICAMP. Campinas, São Paulo, 2006.
9. OLIVEIRA, F.J.S. Biorremediação de solo arenoso contaminado por óleo cru. 2001. 101f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
10. PEREIRA NETTO, A.D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitratos (NHPA): uma revisão metodológica. Química Nova, v.23, n.6, p. 765-773, 2000.
11. PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe^{3+} - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol., v.26, p.944-951, 1992.
12. RODRIGUEZ, M. Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement., 2003 Tesis (Doctorado) – Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Barcelona.
13. SIMS, R.C.; OVERCASH, M.R. Fate of polynuclear aromatic compounds in soil-plant system. Residue Revision, v.88, p.1-68, 1988.
14. WHITE, K.L. An overview of immunotoxicology and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental carcinogen research, v.2, p.163-202, 1986.
15. WILD, S.R.; JONES, K.C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. Environmental Pollution, v.88, p.91-108, 1995.